



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 39 12 122.4  
㉑ Anmeldetag: 13. 4. 89  
㉒ Offenlegungstag: 25. 10. 90

DE 39 12 122 A 1

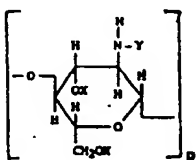
㉑ Anmelder:  
Wella AG, 6100 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:  
Clausen, Thomas, Dr., 6146 Alsbach, DE; Lang,  
Günther, Dr., 6107 Reinheim, DE; Lenz, Hans-Rudi;  
Maresch, Gerhard, 6100 Darmstadt, DE

*Abstract on back*

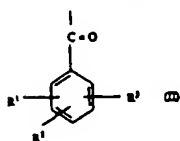
⑤④ UV-Strahlen absorbierende Chitosan- und Chitinderivate, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltendes kosmetisches Mittel

Gegenstand der Erfindung sind UV-Strahlen absorbierende makromolekulare, vom Chitin oder Chitosan abgeleitete, Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

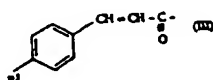


(I)

worin Y Wasserstoff, Acetyl, einen Benzoessäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) bedeutet, und  
X für Wasserstoff, einen Benzoessäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) steht,



(II)



(III)

wobei in Formel (II) die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe der Formel N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> mit R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl, bedeuten, unter der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> von Wasserstoff verschieden ist und höchstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> eine Aminogruppe der Formel N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> darstellt, in Formel (III) R<sup>5</sup> einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette darstellt, und p gleich einer ganzen Zahl von 3 bis 20000 ist, unter der Voraussetzung, daß Y weder Wasserstoff noch Acetyl bedeutet, wenn X gleich Wasserstoff ist.  
Ein weiterer Gegenstand sind vor UV-Strahlen schützende kosmetische Mittel auf der Basis dieser Verbindungen sowie Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I).

DE 39 12 122 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel zur Behandlung der Haare und der Haut, welches in einer geeigneten Kosmetikgrundlage neue makromolekulare, vom Chitosan oder Chitin abgeleitete, UV-Strahlen absorbierende Verbindungen enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin neue UV-Strahlen absorbierende Chitosan- oder Chitinderivate sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Bekanntlich bildet sich, wenn der menschliche Körper UV-Strahlen, beispielsweise intensiver Sonnenstrahlung, ausgesetzt wird, ein Erythem der Haut. In bestimmten Fällen kann hierbei sogar eine Verbrennung der Haut auftreten.

Verantwortlich für die Erythembildung ist die sogenannte UV-B-Strahlung, die eine Wellenlänge von 280 bis 320 nm besitzt. Im Gegensatz hierzu bewirkt die sogenannte UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge von 320 bis 400 nm eine Bräunung der Haut ohne eine Erythembildung auszulösen.

Die Aufgabe eines wirksamen Sonnenschutzmittels besteht deshalb darin, möglichst selektiv die schädliche UV-B-Strahlung zu absorbieren.

Diese Aufgabe wird unter anderem von einer Vielzahl von Derivaten der p-Aminobenzoesäure, der Anthranilsäure, der Salicylsäure, der Zimtsäure oder des Benzophenons (sogenannten UV-Absorbern) erfüllt. Die vorstehend genannten niedermolekularen Verbindungen, die eine UV-Strahlung im Bereich von 280 bis 320 nm absorbieren, während sie für eine UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 340 bis 400 nm durchlässig sind, erfüllen in der Regel die an ein wirksames UV-Strahlenfilter gestellten physikalisch-chemischen und anwendungstechnischen Anforderungen, wie zum Beispiel Lichtstabilität, Geruchslosigkeit, ausreichende Löslichkeit, gute Verarbeitungsfähigkeit, Verträglichkeit mit anderen kosmetischen Zusatzstoffen und Stabilität der fertigen kosmetischen Zubereitung.

Zwar sollen diese Verbindungen im allgemeinen toxischologisch unbedenklich, weder sensibilisierend noch allergisierend sein und über eine gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit verfügen, jedoch entstehen immer wieder Zweifel an ihrer toxischologischen Unbedenklichkeit, da eine, wenn auch nur geringfügige, Penetration dieser Verbindungen durch die Epidermis aufgrund ihrer Molekülgröße unvermeidlich ist.

Ein weiterer Nachteil dieser niedermolekularen UV-Absorber ist ihr geringes Haftvermögen auf der Haut oder den Haaren, so daß sie leicht durch Wasser oder Schweiß abgewaschen werden. Es ist deshalb erforderlich, zur Aufrechterhaltung einer ausreichenden Schutzwirkung diese UV-Absorber ständig erneut auf die Haut oder die Haare aufzutragen.

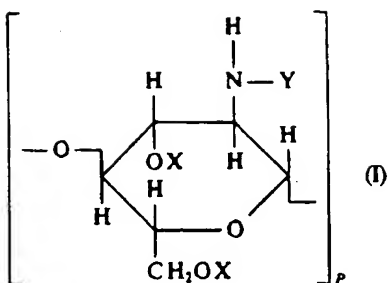
Zur Beseitigung dieser Problematik wurde in der Literatur empfohlen, als UV-Absorber bestimmte polymere Verbindungen, die einen auf der Haut und den Haaren gut haftenden, gegen Wasser und Schweiß beständigen Film bilden, einzusetzen. So wurde beispielsweise in der EP-OS 01 23 368 und der DE-OS 37 10 222 empfohlen, bestimmte, UV-absorbierende Gruppen enthaltende Copolymerisate in Sonnenschutzmitteln als UV-Absorber einzusetzen. Ebenfalls ist es aus der US-PS 38 64 473 bekannt, ein Poly(p-dialkylaminobenzoylthylenimin) als UV-Absorber zu verwenden. Die vorstehend genannten synthetischen Polymere besitzen zwar gute UV-absorbierende Eigenschaften sowie ein erheblich verbessertes Haftvermögen auf der Haut und dem Haar, jedoch ist die physiologische Verträglichkeit dieser Verbindungen infolge ihres Restmonomergehaltes zweifelhaft.

In der JP-OS 62-1 98 609 wird empfohlen, das vorstehend beschriebene Problem durch Verwendung von bestimmten Polysacchariden, an die UV-Absorber ionisch adsorbiert worden sind, zu lösen. Derartige ionische Verbindungen besitzen zwar ein relativ gutes Haftvermögen auf der Haut und den Haaren, bei Kontakt mit Wasser oder Schweiß wird jedoch der ionisch adsorbierte UV-Absorber durch Ionenaustausch aus der Verbindung entfernt. Hierdurch wird zum einen die Schutzwirkung gegen UV-Strahlen herabgesetzt, da der nicht-gebundene UV-Absorber leicht ausgewaschen werden kann, und zum anderen die physiologische Verträglichkeit von diese Verbindungen enthaltenden Mitteln beeinträchtigt.

Es bestand daher die Aufgabe, UV-Strahlen absorbierende Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine selektive Absorption der UV-Strahlen im Bereich von 280 bis 320 nm ermöglichen, ein gutes Haftvermögen auf der Haut und dem Haar besitzen, durch Wasser und Schweiß nicht abgewaschen werden, physiologisch völlig unbedenklich sind und leicht in kosmetische Mittel eingearbeitet werden können.

Hierzu wurde nunmehr gefunden, daß bestimmte Chitosan- oder Chitinderivate, die durch Umsetzung von Chitosan oder Chitin mit bestimmten Acylierungsreagenzien erhalten werden, eine selektive Absorption der UV-Strahlen im Wellenlängenbereich von 240 bis 340 nm ermöglichen und mit den üblicherweise in Haut- und Haarbehandlungsmitteln eingesetzten Inhaltsstoffen gut verträglich sind. Diese Chitosan- oder Chitinderivate werden durch Wasser und Schweiß nur in geringem Maße von der Haut und den Haaren abgewaschen und ermöglichen somit die Herstellung von kosmetischen Mitteln mit einer hohen und langanhaltenden Schutzwirkung gegen UV-Strahlen.

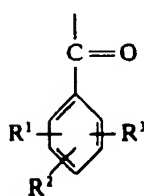
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher makromolekulare vom Chitosan oder Chitin abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



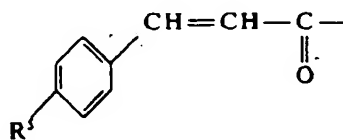
worin

Y Wasserstoff, Acetyl, einen Benzoesäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) bedeutet, und

X für Wasserstoff, einen Benzoesäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) steht,



(II)



(III)

wobei in Formel (II) die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine  $C_1$ – $C_4$ -Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe der Formel  $N(R^4)_2$  mit  $R^4$  gleich Wasserstoff,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ – $C_4$ -Monohydroxyalkyl oder  $C_2$ – $C_4$ -Dihydroxyalkyl, bedeuten, unter der Bedingung, daß mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  von Wasserstoff verschieden ist und höchstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  eine Aminogruppe der Formel  $N(R^4)_2$  darstellt,

in Formel (III)  $R^3$  einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette darstellt, und  $p$  gleich einer ganzen Zahl von 3 bis 20 000, vorzugsweise einer ganzen Zahl von 600 bis 4000 ist, unter der Voraussetzung, daß Y weder Wasserstoff noch Acetyl bedeutet, wenn X gleich Wasserstoff ist.

Unter den Benzoesäureresten der Formel (II) sind die folgenden besonders bevorzugt: 4-( $C_1$ – $C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 2,4-Di( $C_1$ – $C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 3,4,5-Tri( $C_1$ – $C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 4-Hydroxybenzoyl, 2-Hydroxybenzoyl und 4-[Di( $C_1$ – $C_4$ -alkyl)-amino]-benzoyl.

Die neuen Chitin- oder Chitosanderivate werden erhalten, indem man ein Chitin mit 0 bis 35 Prozent freien Aminogruppen oder ein Chitosan, welches aus einem zu 65 bis 100 Prozent deacetyliertem Chitin besteht, mit einem Acylierungsreagenz im geeigneten Verhältnis zur Umsetzung bringt.

Als Chitosan wird hierbei vorzugsweise ein gemahlenes, niedermolekulares Chitosan mit einer Grenzviskositätszahl (Eta) – gemessen bei 25 Grad Celsius in einer wäßrigen Lösung von 0,2 mol/l Essigsäure und 0,1 mol/l Natriumchlorid – von etwa 160 ml/g eingesetzt.

Die Umsetzung des Chitosans oder Chitins mit dem Acylierungsmittel, welches vorzugsweise ein Carbonsäureanhydrid oder ein Carbonsäurehalogenid ist, ("Acylierung") kann auf 2 verschiedenen Wegen erfolgen. Entweder löst man das Chitosan oder Chitin bei niedriger Temperatur, vorzugsweise bei etwa –5 bis +5 Grad Celsius in Methansulfonsäure und führt anschließend die Acylierung in homogener Lösung bei etwa –5 bis +5 Grad Celsius durch; oder aber man führt die Acylierung bei etwa 20 bis 40 Grad Celsius in einer Dispersion von Chitosan oder Chitin in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, unter Zusatz eines säurebindenden Mittels, beispielsweise Pyridin, durch.

Geeignete Acylierungsmittel sind zum Beispiel Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride von o- oder p-Dialkylaminobenzoesäuren, beispielsweise p-Dimethylaminobenzoylchlorid, Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride von gegebenenfalls mehrfach substituierten Alkoxybenzoesäuren, zum Beispiel 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid, Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride von Hydroxybenzoesäuren, beispielsweise Salicylsäurechlorid, oder Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride von p-Alkoxyzimtsäuren, wobei die Carbonsäurechlorid und -bromide besonders bevorzugt sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das molare Verhältnis der eingesetzten Menge an Chitosan oder Chitin zur Menge an Acylierungsmittel vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 5.

Durch die beiden vorstehend beschriebenen Verfahren können die erfindungsgemäßen, UV-Strahlen absorbierenden Chitosan- oder Chitinderivate der Formel (I) in guten Ausbeuten hergestellt werden, wobei jedoch zu beachten ist, daß bei dem zweiten Verfahren aufgrund der relativ hohen Reaktionstemperatur ein begrenzter molekularer Abbau und somit eine geringfügige Erniedrigung des Molekulargewichts der Chitosan- oder Chitinderivate erfolgt.

Bei der Herstellung von Chitosanderivaten der Formel (I) (mit  $Y = H$ ) kann in der vorstehend beschriebenen Weise verfahren werden, jedoch muß die freie Aminogruppe des Chitosans vor der Umsetzung mit dem Acylierungsmittel durch Umsetzung mit einer wieder abspaltbaren Schutzgruppe, beispielsweise einer Benzylidengruppe, blockiert werden.

5 Chitin- oder Chitosanderivate der Formel (I), bei denen X und/oder Y einen Zimtsäurerest der Formel (III) darstellen, können ebenfalls in Analogie zu dem in der JP-OS 60-2 19 202 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die so erhaltenen, in Wasser schwer löslichen, jedoch in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, löslichen Chitosan- oder Chitinderivate besitzen gute filmbildende Eigenschaften, ein hervorragendes Haftvermögen auf der Haut und dem Haar sowie eine gute Hautverträglichkeit und sind physiologisch unbedenklich.

10 Die neuen Chitosan- oder Chitinderivate ermöglichen eine selektive Absorption der schädlichen UV-B-Strahlen im Bereich von 260 bis 320 nm, während sie für die UV-A-Strahlung durchlässig sind. Aufgrund ihres guten Haftvermögens auf der Haut und dem Haar werden die neuen Chitosan- oder Chitinderivate durch Wasser oder Schweiß nur in geringem Maße von der Haut und den Haaren abgewaschen. Falls erforderlich, können die neuen Chitosan- oder Chitinderivate jedoch leicht durch Waschen mit wäßrigen Seifen- oder Tensidlösungen entfernt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein vor UV-Strahlen schützendes kosmetisches Mittel zur Behandlung der Haare und der Haut, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es in einer geeigneten Kosmetikgrundlage eine makromolekulare, UV-Strahlen absorbierende, vom Chitosan oder Chitin abgeleitete Verbindung der Formel (I) enthält.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält vorzugsweise 0,1 bis 25 Gewichtsprozent der Chitosan- oder Chitinderivate der Formel (I), wobei eine Einsatzmenge von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist.

Das Mittel hat einen pH-Wert von 2 bis 11, vorzugsweise von 4 bis 7, und kann in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung oder als Creme, Gel, Dispersion oder Emulsion sowie in halbfester bis fester Form, beispielsweise als Stift, vorliegen.

Als Alkohole kommen hierbei insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Ethanol, Propanol und Isopropanol, in Betracht.

Ebenfalls ist es möglich, daß dieses Mittel in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitung vorliegt und mit Hilfe eines Zerstäubers beziehungsweise anderer geeigneten Sprühvorrichtungen versprüht wird oder mit einem unter Druck verflüssigten Treibmittel vermischt ist, in einem Druckbehälter abgefüllt ist und aus diesem in Form eines Aerosolsprays oder -schaums entnommen wird.

In bevorzugter Weise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung der Haare und/oder der Haut um Haarfestiger, Tönungsfestiger, Haarsprays, Haargele, Haarwässer, Haarkonditionierungsmittel, Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzmilche oder Sonnenschutzöle.

35 Neben den UV-Strahlen absorbierenden Verbindungen der Formel (I) können diese Mittel weitere, üblicherweise in derartigen kosmetischen Mitteln eingesetzte Zusatzstoffe, wie zum Beispiel anionische, kationische, amphotere oder nichtionische oberflächenaktiven Verbindungen Schaumsynergisten, Stabilisatoren, Sequestrierer, Feuchthaltemittel, Perglanzbildner, Verdicker, Trübungsmittel, Emulgatoren, Puffersubstanzen, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Parfümöle, natürliche, modifizierte natürliche oder synthetische Polymere, kosmetische Öle, Fettalkohole, Wachse, Schaumstabilisatoren, kämmbarkeitsverbessernde Substanzen, Antioxidantien, haar- und hautpflegende Wirkstoffe und Treibgase, enthalten.

Das vorstehend beschriebene, vor UV-Strahlen schützende kosmetische Mittel bildet auf der Haut und dem Haar einen geschlossenen, gut haftenden, gegen Wasser beständigen Film mit hervorragender Schutzwirkung gegen UV-Strahlen.

45 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

50

##### Herstellung von 3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin

Aus 20,3 g (0,09 Mol) Chitin und 150 ml Methansulfonsäure wird unter Rühren bei 0 bis -3 Grad Celsius eine homogene Lösung hergestellt. Sodann wird eine Lösung von 115,3 g (0,50 Mol) 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid in 300 ml Methansulfonsäure bei 0 bis -3 Grad Celsius innerhalb von 3 Stunden tropfenweise unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden lang bei 0 Grad Celsius gerührt und sodann unter Zuhilfenahme eines Dispergierstabes (Ultra-Turrax) in eine Mischung aus 6 l Wasser, 6000 g Eis und 300 ml Ammoniak gegeben.

Der feinflockige Niederschlag wird anschließend über eine G3-Glassinternutsche abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und sodann bei 50 Grad Celsius im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt wird unter Rühren in 250 ml Aceton gelöst, zentrifugiert und druckfiltriert. Anschließend wird der Chitinester durch Zugabe der Acetonlösung in 4 l Diethylester wieder ausgefällt, abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute an 3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin beträgt 39,6 g.

65

## Kenndaten

Grenzviskositätszahl (Eta):	12 ml/g	
Substitutionsgrad 3,4,5-Trimethoxybenzoyl:	1,9	
absorbierter Wellenlängenbereich:	240 bis 320 nm	5

## Beispiel 2

## Herstellung von p-Dimethylaminobenzoylchitosan

16,1 g (0,1 Mol) Chitosan werden mit 54 g (1 Mol) Natriummethylat in 400 ml Methanol 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit Methanol neutral gewaschen und sodann bei 40 Grad Celsius im Vakuum getrocknet.

5,5 g (34 mmol) des so vorbehandelten Chitosans werden bei Raumtemperatur (20–25 Grad Celsius) mit 100 ml Pyridin versetzt. Sodann werden unter Rühren portionsweise 18,4 g (0,1 Mol) p-Dimethylaminobenzoylchlorid zugesetzt, wobei eine tiefrote Färbung der Reaktionsmischung auftritt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung zur Entfernung des Pyridins mit Diethylether extrahiert, sodann filtriert, der erhaltene Niederschlag mit Diethylether gewaschen und anschließend bei 40 Grad Celsius im Vakuum getrocknet.

Das so erhaltene Rohprodukt wird in 800 ml Methylenchlorid 24 Stunden lang gerührt, abfiltriert, sodann bei 40 Grad Celsius im Vakuum getrocknet und anschließend in 200 ml Wasser 48 Stunden lang gerührt. Die nach der Filtration erhaltene bräunliche, wäßrige Lösung wird mit Hilfe einer Entkeimungsschicht gereinigt und im Vakuum soweit eingeeengt, daß eine hochviskose Lösung mit einem Gehalt von 10 bis 15 Gewichtsprozent p-Dimethylaminobenzoylchitosan erhalten wird.

## Kenndaten

absorbierter Wellenlängenbereich:	280 bis 340 nm	
Substitutionsgrad p-Dimethylaminobenzoyl:	0,1 bis 0,3	30

Der Substitutionsgrad für den 3,4,5-Trimethoxybenzoylrest wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt, während der Substitutionsgrad für den p-Dimethylaminobenzoylrest mit Hilfe des UV-Spektrums abgeschätzt wurde.

Die Messung der Grenzviskositätszahl (Eta) erfolgte in Tetrahydrofuran bei 25 Grad Celsius unter Verwendung eines DIN-Ubbelohde-Kapillarviskosimeters.

Die UV-Spektren (Bestimmung des absorbierten Wellenlängenbereiches) wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Beckmann, Typ 24 in wäßriger Lösung (Beispiel 2) beziehungsweise in methanolischer Lösung (Beispiel 1) aufgenommen. Die Schichtdicke betrug jeweils 1 cm.

## Beispiele für kosmetische Mittel

## Beispiel 3

## Sonnenschutzöl

3,0 g	3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin gemäß Beispiel 1	
45,0 g	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid	
34,0 g	2-Octododecanol	
18,0 g	Capryl-/Caprinsäureester von gesättigten C <sub>12</sub> –C <sub>18</sub> -Fettalkoholen	50
100,0 g		

## Beispiel 4

## Sonnenschutzmittel in Form eines Aerosolschaumpräparates

5	1,0 g	3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin gemäß Beispiel 1
	5,0 g	Glycerin
	5,0 g	Stearinsäure
	3,0 g	Triethanolamin
	1,3 g	Myristinsäure
10	1,3 g	Isopropylmyristat
	1,0 g	Siliconöl
	1,0 g	Benzylalkohol
	0,5 g	Cetylalkohol
15	0,3 g	Parfümöl
	<u>80,6 g</u>	Wasser
	100,0 g	

20	Abfüllverhältnis:
	90% Wirkstofflösung
	10% Propan/Butan (50 : 50)

## Beispiel 5

## Non-Aerosol-Haarspray mit UV-Schutz

	2,5 g	3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin gemäß Beispiel 1
	88,8 g	Ethanol (96%ig)
30	0,5 g	ethoxyliertes Lanolin
	0,2 g	Parfümöl
	<u>8,0 g</u>	Wasser
	100,0 g	

35

## Beispiel 6

## Sonnenschutzcreme

40	16,00 g	wäßrige p-Dimethylaminobenzoylchitosan-Lösung gemäß Beispiel 2
	17,50 g	Cetylalkohol
	7,50 g	Sorbit (70%ige wäßrige Lösung)
	6,00 g	Polyoxyethylensorbitanmonolaurat
45	4,00 g	Polyoxyethylensorbit-Lanolinderivat
	2,50 g	Sorbitanmonolaurat
	0,40 g	Parfümöl
	0,15 g	Konservierungsmittel
50	<u>45,95 g</u>	Wasser
	100,0 g	

## Beispiel 7

## Sonnenschutzgel

	32,3 g	wäßrige p-Dimethylaminobenzoylchitosan-Lösung gemäß Beispiel 2
	45,5 g	Ethanol (96%ig)
60	20,0 g	Polyoxyethylensorbitanmonolaurat
	1,0 g	Carboxyvinylpolymer
	1,0 g	Triethanolamin
	<u>0,2 g</u>	Parfümöl
65	100,0 g	

## Beispiel 8

## Lippenstift mit Sonnenschutzeffekt

1,0 g	p-Methoxycinnamoylchitosan	5
37,5 g	Rizinusöl	
20,8 g	Isopropylpalmitat	
10,4 g	Myristyllactat	
8,8 g	Bienenwachs, gebleicht	10
7,3 g	Candellilawachs	
5,7 g	Ozokerit	
5,2 g	hydroxiliertes Lanolin	
2,2 g	Pigmente	
1,1 g	Perlglanzpigment	15
100,0 g		

## Beispiel 9

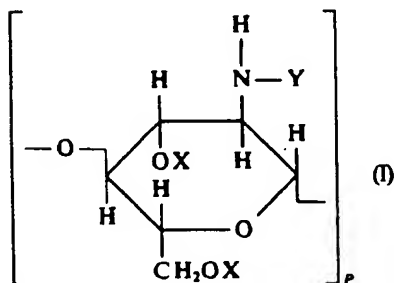
## Aerosol Haarspray mit UV-Schutz

2,5 g	p-Methoxycinnamoylchitin	
47,1 g	Isopropanol	
30,0 g	n-Butan	25
12,0 g	Isobutan	
8,0 g	n-Propan	
0,2 g	Diisopropyladipat	
0,2 g	Parfümöl	30
80,6 g	Wasser	
100,0 g		

Die in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen, sofern nicht anders angegeben, 35 Gewichtsprozent dar.

## Patentansprüche

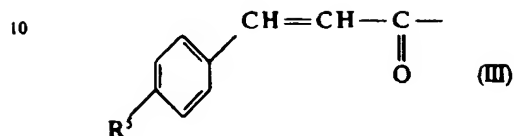
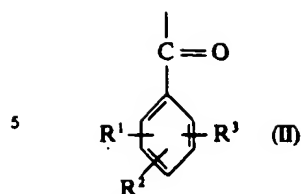
1. UV-Strahlen absorbierende makromolekulare, vom Chitin oder Chitosan abgeleitete, Verbindungen der 40 allgemeinen Formel (I)



worin

Y Wasserstoff, Acetyl, einen Benzoessäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) 55 bedeutet, und

X für Wasserstoff, einen Benzoessäurerest der Formel (II) oder einen Zimtsäurerest der Formel (III) steht, 60



wobei in Formel (II) die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine  $C_1 - C_4$ -Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe der Formel  $N(R^4)_2$  mit  $R^4$  gleich Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_2 - C_4$ -Monohydroxyalkyl oder  $C_2 - C_4$ -Dihydroxyalkyl, bedeuten, unter der Bedingung, daß mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  von Wasserstoff verschieden ist und höchstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  eine Aminogruppe der Formel  $N(R^4)_2$  darstellt, in Formel (III)  $R^5$  einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette darstellt, und

$p$  gleich einer ganzen Zahl von 3 bis 20 000 ist,

unter der Voraussetzung, daß Y weder Wasserstoff noch Acetyl bedeutet, wenn X gleich Wasserstoff ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Benzoesäurerest der Formel (II) ausgewählt ist aus 4-( $C_1 - C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 2,4-Di( $C_1 - C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 3,4,5-Tri( $C_1 - C_4$ -alkoxy)-benzoyl, 4-Hydroxybenzoyl, 2-Hydroxybenzoyl und 4-[Di( $C_1 - C_4$ -alkyl)-amino]-benzoyl.

3. Vor UV-Strahlen schützendes kosmetisches Mittel zur Behandlung der Haare und der Haut, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer geeigneten Kosmetikgrundlage eine UV-Strahlen absorbierende, makromolekulare, vom Chitin oder Chitosan abgeleitete Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als UV-Strahlen absorbierendes Chitin- oder Chitiosanderivat ein p-Methoxycinnamoylchitosan, ein p-Dimethylaminobenzoylchitosan, ein p-Methoxycinnamoylchitin oder ein 3,4,5-Trimethoxybenzoylchitin enthält.

5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das UV-Strahlen absorbierende Chitin- oder Chitiosanderivat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung oder als Creme, Gel, Dispersion oder Emulsion sowie in halbfester oder fester Form als Stift vorliegt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitung vorliegt, mit einem unter Druck verflüssigten Treibmittel vermischt ist, in einem Druckbehälter abgefüllt ist und aus diesem in Form eines Aerosolsprays oder -schaums entnommen wird.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chitin mit 0 bis 35% freien Aminogruppen oder ein Chitosan, bestehend aus einem zu 65 bis 100% entacetylierten Chitin, mit einem Acylierungsmittel im geeigneten Verhältnis zur Umsetzung bringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Acylierungsmittel ausgewählt ist aus Carbonsäurehalogeniden und Carbonsäureanhydriden von o- oder p-Dialkylaminobenzoesäuren, Alkoxybenzoesäuren, Hydroxybenzoesäuren oder p-Alkoxyzimtsäuren.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosan oder Chitin in Methansulfonsäure löst und bei  $-5$  bis  $+5$  Grad Celsius acyliert.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosan oder Chitin in einem inerten organischen Lösungsmittel dispergiert und in Gegenwart eines säurebindenden Reagenz bei 20 bis 40 Grad Celsius acyliert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der eingesetzten Menge an Chitosan oder Chitin zur Menge an Acylierungsmittel 1 : 1,5 bis 1 : 5 beträgt.



(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
UV absorbing chitin and chitosan derivs. - for use in hair and skin  
protection agents

Patent Assignee: WELLA AG (WELA )

Inventor: CLAUSEN T; LANG G; LENZ H R; MARESCH G

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3912122	A	19901025	DE 3912122	A	19890413		199044 B

Priority Applications (No Type Date): DE 3912122 A 19890413

Abstract (Basic): DE 3912122 A

New UV-absorbing macromolecular cpds. derived from chitin or chitosan have the formula (I) in which X and Y = H, acetyl, benzoic acid residue of formula (II) or a cinnamic acid residue of formula (III) in which R1, R2 and R3 (same or different) = H, 1-4C alkoxy, OH or an amino gp. of formula N(R4)2 in which R4 = H, 1-4C alkyl, 2-4C monohydroxyalkyl or 2-4C dihydroxyalkyl, with the proviso that at least one of R1, R2 and R3 is other than H, and at most one of R1, R2 and R3 is N(R4)2, R5 = 1-4C alkoxy, and p = 3-20,000 with the proviso that Y is neither H nor acetyl if X = H.

USE/ADVANTAGE - (I) are esp. useful as UV absorbing agents in hair-and skin care compsns. They are easily incorporated into suitable cosmetic bases such as creams, gels, dispersions, emulsions and aerosols, are physiologically harmless, adhere well to the skin and hair, and are not washed off by perspiration or water so that they offer good protection against the harmful effects of UV B-rays (280-320)nm. (8pp Dwg.No.0/0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**